

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN(11)Publication number : **2001-035251**(43)Date of publication of application : **09.02.2001**

(51)Int.Cl.

**H01B 1/06
C08F290/06
H01G 9/038
H01M 6/18
H01M 10/40**(21)Application number : **11-205791**(71)Applicant : **NIPPON SYNTHETIC CHEM IND CO LTD:THE**(22)Date of filing : **21.07.1999**(72)Inventor : **SAITO TAKAICHIRO
NISHIMURA TAKURO****(54) HIGH POLYMER SOLID ELECTROLYTE AND ELECTROCHEMICAL ELEMENT USING THE SAME**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high polymer solid electrolyte having high ion conductivity, excellent uniformity and sufficient solid strength for use as a solid electrolyte for an electrochemical element, and provide a electrochemical element using it.

SOLUTION: This high polymer solid electrolyte is composed of a matrix component (A) of a cross-linking high polymer and electrolyte salt (B) and is produced by polymerizing reaction of the matrix component (A). The high polymer solid electrolyte contains at least urethane (metha-)acrylate compound (A1) as the matrix component (A), and is used in this electrochemical element.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-35251
(P2001-35251A)

(43) 公開日 平成13年2月9日(2001.2.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード(参考)
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 4 J 0 2 7
C 0 8 F 290/06		C 0 8 F 290/06	5 G 3 0 1
H 0 1 G 9/038		H 0 1 M 6/18	E 5 H 0 2 4
H 0 1 M 6/18		10/40	B 5 H 0 2 9
10/40		H 0 1 G 9/00	3 0 1 D
		審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)	

(21) 出願番号 特願平11-205791

(22) 出願日 平成11年7月21日(1999.7.21)

(71) 出願人 000004101

日本合成化学工業株式会社
大阪府大阪市北区大淀中一丁目1番88号
梅田スカイビル タワーイースト

(72) 発明者 齋藤 鷹逸郎

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合
成化学工業株式会社中央研究所内

(72) 発明者 西村 拓朗

大阪府茨木市室山2丁目13番1号 日本合
成化学工業株式会社中央研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質及びそれを用いた電気化学素子

(57) 【要約】

【課題】 イオン伝導度が高く、均一性に優れ、電気化学素子用固体電解質としての使用に十分な固体強度を有する高分子固体電解質及びそれを用いた電気化学素子を提供すること。

【解決手段】 架橋型高分子のマトリクス成分(A)と電解質塩(B)からなり、該マトリクス成分(A)の重合反応により作製された高分子固体電解質において、該マトリクス成分(A)として少なくともウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)を含有させてなる高分子固体電解質及びそれを用いた電気化学素子。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 架橋型高分子のマトリクス成分(A)と電解質塩(B)からなり、該マトリクス成分(A)の重合反応により作製された高分子固体電解質において、該マトリクス成分(A)として少なくともウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)を含有させてなることを特徴とする高分子固体電解質。

【請求項2】 架橋型高分子のマトリクス成分(A)と電解質塩(B)からなる混合物に活性光線を照射されてなることを特徴とする請求項1記載の高分子固体電解質。

【請求項3】 ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)の含有量が、架橋型高分子のマトリクス成分(A)全体に対して5重量%以上であることを特徴とする請求項1又は2記載の高分子固体電解質。

【請求項4】 ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)が、ポリオールとポリイソシアネートとヒドロキシ(メタ)アクリレートを反応させてなるウレタン(メタ)アクリレートであることを特徴とする請求項1～3いずれか記載の高分子固体電解質。

【請求項5】 ポリオールが、分子量が200～6000で、かつポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、エチレンオキシド/プロピレンオキシドのブロック又はランダム共重合体の少なくとも1種の構造を有するポリエーテルポリオールであることを特徴とする請求項4記載の高分子固体電解質。

【請求項6】 架橋型高分子のマトリクス成分(A)として、更に1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマー(A2)を含有させてなることを特徴とする請求項1～5いずれか記載の高分子固体電解質。

【請求項7】 更に、光重合開始剤(C)を架橋型高分子のマトリクス成分(A)全体に対して0.5重量%以上含有させてなることを特徴とする請求項1～6いずれか記載の高分子固体電解質。

【請求項8】 請求項1～7いずれか記載の高分子固体電解質を構成要素として有することを特徴とする電気化学素子。

【請求項9】 請求項1～7いずれか記載の高分子固体電解質を用いることを特徴とする二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は新規な高分子固体電解質に関し、更に詳しくはイオン伝導性が高く、かつ経時変化の少ない高分子固体電解質及びそれを用いた電気化学素子、特に二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年の電子機器の小型、軽量化、薄型化の進歩は目覚ましいものがあり、とりわけOA分野においては、デスクトップ型からラップトップ型、ノートブック型へと小型軽量化している。加えて、電子手帳、電

子スチルカメラ等の新しい小型電子機器の分野も出現し、更には従来のハードディスク、フロッピーディスクの小型化に加えて、新しい小型のメモリーであるメモリーカードの開発も進められている。このような電子機器の小型化、軽量化、薄型化の波の中で、これらの電力を支える二次電池にも高エネルギー密度、高電圧、高出力等の高性能化が要求されている。

【0003】 このような要望の中、薄型、高エネルギー密度電池として電解質に高分子固体電解質を用いたシート型二次電池の開発が進められており、高分子固体電解質を用いた二次電池は、液洩がないため信頼性が高く、形状自在で、大面積で、大変薄い形状にできる等、今までの円筒型、角形電池にはない特徴を数多く持っている。しかしながら、高分子固体電解質を用いた二次電池は未だ実用化されておらず、その大きな要因の一つに、電極と高分子固体電解質の界面抵抗が電極及び高分子固体電解質バルクの抵抗に比べ大きいため、電解液を用いた通常の二次電池に比べ、内部インピーダンスが高く、大電流での充放電が難しく、又、界面抵抗が経時的に大きくなる点が指摘されている。

【0004】 かかる界面抵抗を低減させる目的で、例えば、特開平5-290615公報には、電極上に高分子固体電解質をクラスターイオンビーム方式により蒸着する方法が提案されているが、このようにして作製された高分子固体電解質は電解液に比べ、イオン伝導度が2桁以上低く、生産性も低いものであった。又、特開平5-15199号公報には、電極に電解液を含ませて高分子固体電解質とを貼り合わせることを提案されているが、電極に含ませた電解液は高分子固体電解質に吸収されていくため、時間の経過とともに界面抵抗は上昇していくものであった。

【0005】 更に、特開昭63-94501号公報には、アクリロイル変性ポリアルキレンオキシドと電解質塩と溶媒からなる組成物を紫外線を照射することにより硬化させた高分子固体電解質が提案されている。この高分子固体電解質はイオン伝導度が高く、紫外線を照射する前の前駆体は液体であるため、電極上に本前駆体をキャストし、紫外線を照射して高分子固体電解質を作製すれば、電解液と電極との状態に近い界面を作製することができることが期待された。しかしながら、この高分子固体電解質の電極との界面抵抗は期待される値よりも高く、かつ経時的に増加する傾向にあり、高分子固体電解質の強度も低いいため、作製した電気化学素子は満足できる性能ではなかった。

【0006】 かかる界面抵抗の低減やイオン伝導度の向上を図るべく、特開平9-235479号公報では、電解質塩と架橋型高分子からなる高分子固体電解質において、2種の異なる弾性率の架橋型高分子の複合物を用いることが提案され、更に、特開平10-218913号公報では、電解質塩と重合性モノマー及び又は重合性オ

リゴマーからなる高分子固体電解質において、未反応の重合性モノマー及び又は重合性オリゴマーを30重量%以下にすることが提案されており、重合性モノマーとして活性光線により重合する光重合性モノマーが開示されている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、近年の技術の高度化を考慮すれば、上記特開平9-235479号公報及び特開平10-218913号公報開示技術ではまだまだ満足のいくものではなく、イオン伝導度や電気化学素子用固体電解質としての使用に十分な固体強度など更なる改良が望まれる。又、電解液の液漏れや外部応力に対する変形による液漏れ等の問題も懸念されるものである。そこで、本発明ではこのような背景下において、電解質の液漏れ等を起こすことなく、イオン伝導度が高く、均一性に優れ、電気化学素子用固体電解質としての使用に十分な固体強度を有する高分子固体電解質及びそれを用いた電気化学素子、特に二次電池を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】しかるに、本発明者等は、かかる事情に鑑み、鋭意研究をした結果、架橋型高分子のマトリクス成分(A)と電解質塩(B)からなり、該マトリクス成分(A)の重合反応により作製された高分子固体電解質において、該マトリクス成分(A)として少なくともウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)を含有させてなる高分子固体電解質が、上記目的に合致することを見出し、本発明を完成した。

【0009】本発明では、架橋型高分子のマトリクス成分(A)と電解質塩(B)からなる混合物に活性光線を照射することにより高分子固体電解質とすることが好ましい。更には、ウレタンアクリレート系化合物(A1)が、ポリオールとポリイソシアネートとヒドロキシ(メタ)アクリレートを反応させてなるウレタン(メタ)アクリレートであることが好ましく、特に該ポリオールが、分子量が200~6000で、かつポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイドのブロック又はランダム共重合体の少なくとも1種の構造を有するポリエーテルポリオールであることが好ましい。又、本発明では、光重合開始剤(C)を架橋型高分子のマトリクス成分(A)全体に対して0.5重量%以上含有させてなるとき本発明の効果を顕著に発揮する。

【0010】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を詳細に述べる。本発明の高分子固体電解質は、架橋型高分子のマトリクス成分(A)及び電解質塩(B)からなり、該マトリクス成分(A)の重合反応により架橋し作製された高分子固体電解質である。又、架橋型高分子と電解質塩(B)に非水溶媒を添加し、作製した高分子固体電解質ゲル

は、電解液に匹敵するイオン伝導度を有するため内部抵抗の低い電気化学素子を作製するのに最も好ましい。本発明の高分子固体電解質は単独で電気化学素子に用いても何ら問題はないが、短絡を完全に防止するためにセパレータと複合化して用いてもよい。

【0011】架橋型高分子のマトリクス成分(A)としては、少なくともウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)を用いることが必要であり、かかるウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)としては、特に限定されないが、ポリオールとポリイソシアネートとヒドロキシ(メタ)アクリレートを反応させてなるウレタン(メタ)アクリレートが好ましい。

【0012】かかるポリオールとしては、特に限定されることなく、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、シクロヘキサジメタノール、水素添加ビスフェノールA、ポリカプロラクトン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ポリトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニトール、グリセリン、ポリグリセリン等の多価アルコールや、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等の他、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイドのブロック又はランダム共重合体の少なくとも1種の構造を有するポリエーテルポリオール、該多価アルコール又はポリエーテルポリオールと無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸、無水イタコン酸、イタコン酸、アジピン酸、イソフタル酸等の多塩基酸との縮合物であるポリエステルポリオール、カプロラクトン変性ポリテトラメチレンポリオール等のカプロラクトン変性ポリオール、ポリオレフィン系ポリオール、水添ポリブタジエンポリオール等のポリブタジエン系ポリオール等が挙げられるが、中でも特に、分子量が200~6000、好ましくは500~5000、更に好ましくは800~4000で、かつ、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド、エチレンオキサイド/プロピレンオキサイドのブロック又はランダム共重合体の少なくとも1種の構造を有するポリエーテルポリオールであることが好ましい。かかる分子量が200未満では、得られるウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)の硬化物が脆く伸びを示さないため、応力による変形に追従できなくなり割れや欠けの原因となりやすく、6000を越えると、得られるウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)の硬化性が悪くなり、硬化物は外形を保持することが困難となり好ましくない。

10

20

30

40

50

【0013】ポリイソシアネートとしては、特に限定されることなく、例えば芳香族系、脂肪族系、環式脂肪族系、脂環式系等のポリイソシアネートが挙げられ、中でもトリレンジイソシアネート(TDI)、ジフェニルメタンジイソシアネート(MDI)、水添化ジフェニルメタンジイソシアネート(H-MDI)、ポリフェニルメタンポリイソシアネート(クルードMDI)、変性ジフェニルメタンジイソシアネート(変性MDI)、水添化キシリレンジイソシアネート(H-XDI)、キシリレンジイソシアネート(XDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HMDI)、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート(TMXDI)、テトラメチルキシリレンジイソシアネート(m-TMXDI)、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ノルボルネンジイソシアネート(NBDI)、1,3-ビス(イソシアナトメチル)シクロヘキサン(H₆XDI)等のポリイソシアネート或いはこれらポリイソシアネートの三量体化合物、これらポリイソシアネートとポリオールとの反応生成物等が好適に用いられる。

【0014】更に、ヒドロキシ(メタ)アクリレートとしては、特に限定されることなく、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリロイルホスフェート、4-ブチルヒドロキシ(メタ)アクリレート、2-(メタ)アクリロイロキシエチル-2-ヒドロキシプロピルフタレート、2-ヒドロキシ-3-アクリロイロキシプロピル(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート等が挙げられ、中でも2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートが好適に用いられる。

【0015】上記ウレタン(メタ)アクリレートの製造方法については、ポリオール、ポリイソシアネート、ヒドロキシ(メタ)アクリレートを反応させる方法であれば特に限定されず、公知の方法が採用される。例えば、①ポリオール、ポリイソシアネート、ヒドロキシ(メタ)アクリレートの3成分を一括に混合して反応させる方法、②ポリオールとポリイソシアネートを反応させて、1分子当たり1個以上のイソシアネート基を含有するウレタンイソシアネート中間体を形成した後に該中間体とヒドロキシ(メタ)アクリレートを反応させる方法、③ポリイソシアネートとヒドロキシ(メタ)アクリレートを反応させて1分子当たり1個以上のイソシアネート基を含有するウレタン(メタ)アクリレート中間体を形成した後に該中間体とポリオールを反応させる方法等が挙げられる。上記反応においては、反応を促進する目的でジブチルチンジラウレート等の触媒を用いること

も好ましい。

【0016】本発明において、上記ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)は、架橋型高分子のマトリクス成分(A)全体に対して5重量%以上含有することが好ましく、より好ましくは10重量%以上、特に好ましくは15重量%以上である。かかる含有量が15重量%未満では活性エネルギー線による架橋反応によって得られるゲル状物が脆く、応力による変形に追従しなくなり好ましくない。

【0017】更に、本発明では、架橋型高分子のマトリクス成分(A)として、上記ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)以外に、1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマー(A2)を含有することもできる。

【0018】かかる1分子中に1個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマー(A2)としては、例えば、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ビニルピロリドン、アクリロイルモルフォリン、2-ヒドロキシブチルビニルエーテル等の単官能モノマー、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、プロピレンオキシド変性ビスフェノールA型ジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセリンジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールジ(メタ)アクリレート、エチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジグリシジルエーテルジ(メタ)アクリレート、フタル酸ジグリシジルエステルジ(メタ)アクリレート、ヒドロキシピバリン酸変性ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート等の2官能モノマー、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、トリ(メタ)アクリロイルオキシエトキシトリメチロールプロパン、グリセリンポリグリシジルエーテルポリ(メタ)アクリレート等の3官能以上のモノマー等が挙げられる。

【0019】又、その他の(メタ)アクリレートとして、例えば、メチルエチレングリコール(メタ)アクリレート、エチルエチレングリコール(メタ)アクリレ

ト、プロピルエチレングリコール（メタ）アクリレート、フェニルエチレングリコール（メタ）アクリレート、エトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシエチル（メタ）アクリレート、メトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシトリエチレングリコール（メタ）アクリレート等のアルキルエチレングリコール、エチルプロピレングリコール（メタ）アクリレート、ブチルプロピレングリコール（メタ）アクリレート、メトキシジプロピレングリコール（メタ）アクリレート等のアルキルプロピレングリコール（メタ）アクリレート等も挙げられる。上記の中でも、特にエトキシジエチレングリコール（メタ）アクリレート、エチレンオキサイド変性トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート等が好適に用いられる。

【0020】本発明に用いる電解質塩（B）としては、通常の電解質として用いられるものであれば特に制限はないが、例えば、 LiBR_4 （Rはフェニル基、アルキル基）、 LiPF_6 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 、 LiAlCl_4 、リチウムテトラキス〔3, 5-ビス（トリフルオロメチル）フェニル〕ボレート等の単独あるいは混合物等が挙げられる。中でも、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{CLi}$ 、 $\text{C}_6\text{F}_9\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{SO}_3\text{Li}$ 等のスルホン酸系アニオンの電解質が好適に用いられる。

【0021】更に、本発明では非水系溶媒を用い非水系電解液を調製するが、該非水系溶媒としては、例えば、カーボネート溶媒（プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート）、アミド溶媒（N-メチホルムアミド、N-エチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N-メチルアセトアミド、N-エチルアセトアミド、N-メチルピロジリノン）、ラクトン溶媒（ γ -ブチルラクトン、 γ -バレロラクトン、5-バレロラクトン、3-メチル-1, 3-オキサゾリジン-2-オン等）、アルコール溶媒（エチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、メチルセロソルブ、1, 2-ブタンジオール、1, 3-ブタンジオール、1, 4-ブタンジオール、ジグリセリン、ポリオキシアルキレングリコールシクロヘキサンジオール、キシレングリコール等）、エーテル溶媒（メチラル、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、1-エトキシ-2-メトキシエタン、アルコキシポリアルキレンエーテル等）、ニトリル溶媒（ベンゾニトリル、アセトニトリル、3-メトキシプロピオニトリル等）、**磷酸類及び磷酸エステル溶媒（正磷酸、メタ磷酸、ピロ磷酸、**

ポリ磷酸、亜磷酸、トリメチルホスフェート等）、2-イミダゾリジノン類（1, 3-ジメチル-2-イミダゾリジノン等）、ピロリドン類、スルホラン溶媒（スルホラン、テトラメチレンスルホラン）、フラン溶媒（テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、2, 5-ジメトキシテトラヒドロフラン）、ジオキサラン、ジオキサン、ジクロロエタンの単独あるいは2種以上の混合溶媒が使用できる。これらのうち好ましくはカーボネート類、エーテル類、フラン溶媒である。

10 【0022】非水系電解液中の電解質塩の濃度は非水系溶媒中、通常1. 0~7. 0モル/lの割合が好ましく、より好ましくは1. 0~5. 0モル/lの割合である。かかる割合が1. 0モル/l未満では充分な固体強度を有する固体電解質が得られず、7. 0モル/lを越えると電解質塩の溶解が難しくなり好ましくない。非水系電解液は、架橋型高分子のマトリクス成分（A）全体に対し、通常、200重量%以上が好ましく、より好ましくは400~900重量%、特に好ましくは500~800重量%である。かかる割合が200重量%未満では十分に高いイオン伝導度が得られず、900重量%を越えると非水系電解液の固体化が困難となり好ましくない。

20 【0023】本発明による電解液の固体化は、上記架橋型高分子のマトリクス成分（A）及び電解質塩（B）を含む非水系電解液を密封容器に注入するか、或いは支持体（例えば、フィルム、金属、金属酸化物、ガラス等）にコーティングした後、熱又は活性光線照射で重合することにより達成される。かかる熱により重合する場合は、アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、エチルメチルケトンペルオキシド、ビス（4-tert-ブチルシクロヘキシル）パーオキシジカーボネート、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート等のパーオキシジカーボネート等の熱重合開始剤が用いられが、本発明では活性光線照射で重合することが好ましく、通常、光、紫外線、電子線、X線等で照射される。

30 【0024】かかる活性光線照射により重合する場合は、光重合開始剤（C）を架橋型高分子のマトリクス成分（A）全体に対して0. 5重量%以上、好ましくは1. 0~10重量%含有させることが好ましい。光重合開始剤（C）が0. 5重量%未満では硬化が不充分となり未硬化物を含むため形状安定性が低下するとともに、電気化学素子としての内部抵抗も高くなり好ましくない。

40 【0025】該光重合開始剤（C）としては、特に限定されず、公知の光重合開始剤を用いることができるが、例えば、ベンゾフェノン、P, P'-ビス（ジメチルアミノ）ベンゾフェノン、P, P'-ビス（ジエチルアミノ）ベンゾフェノン、P, P'-ビス（ジブチルアミノ）ベンゾフェノン、ベンゾイン、ベンゾインメチルエ

ーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインn-ブチルエーテル、ベンゾインフェニルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、ベンジルジフェニルジスルフィド、ベンジルジメチルケタール、ジベンジル、ジアセチル、アントラキノ、ナフトキノ、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、ジクロロアセトフェノン、2-クロロチオキサントン、2-メチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 2-ジエトキシアセトフェノン、2, 2-ジクロロ-4-フェノキシアセトフェノン、フェニルグリオキシレート、 α -ヒドロキシイソブチルフェノン、ジベンソスパロン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパノン、2-メチル-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、トリプロモフェニルスルホン、トリプロモメチルフェニルスルホン、更には2, 4, 6-[トリス(トリクロロメチル)]-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-[ビス(トリクロロメチル)]-6-(4'-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-[ビス(トリクロロメチル)]-6-(4'-メトキシナフチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-[ビス(トリクロロメチル)]-6-(ピペロニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-[ビス(トリクロロメチル)]-6-(4'-メトキシスチリル)-1, 3, 5-トリアジン等のトリアジン誘導体、アクリジン及び9-フェニルアクリジン等のアクリジン誘導体、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 2'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-クロロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 1'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-フルオロフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 1'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(オ-メトキシフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 1'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(p-メトキシフェニル)-4, 5, 4', 5'-テトラフェニル-1, 1'-ビイミダゾール、2, 4, 2', 4'-ビス[ビ(p-メトキシフェニル)]-5, 5'-ジフェニル-1, 1'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(2, 4-ジメトキシフェニル)-4, 5, 4', 5'-ジフェニル-1, 1'-ビイミダゾール、2, 2'-ビス(p-メチルチオフェニル)-4, 5, 4', 5'-ジフェニル-1, 1'-ビイミダゾール、ビス(2, 4, 5-トリフェニル)-1, 1'-ビイミダゾール等や特公昭45-37377号公報に開示される1, 2'-、1, 4'-、2, 4'-で共有結合している互変異性体等のヘキサアリアルビイミダゾール誘導体、トリフェニルフォスフィン、そのほかにも2-ベンゾイル-2-ジメチルアミノ-1-[4-モルフォ

リノフェニル]-ブタン等が挙げられ、これら1種又は2種以上が用いられる。

【0026】更に、必要に応じて、増感剤、貯蔵安定剤等も併用される。増感剤としては、尿素、ニトリル化合物(N, N-ジ置換-P-アミノベンゾニトリル等)、燐化合物(トリ-n-ブチルホスフィン等)が好ましく、貯蔵安定剤としては、第4級アンモニウムクロライド、ベンゾチアゾール、ハイドロキノが好ましい。

【0027】かくして、架橋型高分子のマトリクス成分(A)と電解質塩(B)からなり、該マトリクス成分(A)の重合反応により作製された高分子固体電解質が得られるが、本発明の高分子固体電解質は、液漏れ等を起こすことなく、電極との界面抵抗が低くすることができ、イオン伝導度が高く、固体強度に優れるため、一次電池、二次電池、センサー、エレクトロクロミック素子、電気化学FET等の電気化学反応を利用した電気化学素子に用いることができ、特に二次電池に応用した場合には大きな効果を示す。

【0028】本発明の電気化学素子に用いる電極は、必要によりバインダー、導電剤を用いて成型される。バインダーとしてはポリテトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン等の有機フッ素高分子、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン、ポリアニリン、ポリアルキルチオフェン等の可溶性導電性高分子を例示できるが、これらに限定されるものではない。導電剤としてはグラファイト、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチエンブラック等の導電性炭素、ニッケル、銅、チタン、ステンレス鋼等の金属あるいは合金、酸化チタン、酸化インジウム等の導電性酸化物等、ポリピロール等の導電性高分子材料が挙げられるが、導電性炭素が少量の添加量で導電性を改善することができ好ましい。

【0029】本発明の二次電池は、基本的には正極、負極及び高分子固体電解質から構成され、必要によりセパレータを用いてもよい。セパレータとしては、電解質溶液のイオン移動に対して低抵抗であり、かつ、溶液保持性に優れたものが用いられ、例えば、ポリエステル、ポリテトラフルオロエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリビニルアルコール、エチレン-酢酸ビニル系共重合体ケン化物等の1種以上の材質から選ばれる不織布又は織布が挙げられ、短絡を完全に防止することができる。本発明の高分子固体電解質そのものにセパレータとしての機能を持たせる場合はこれらは不要である。

【0030】本発明の二次電池の正極活物質としては、無機系活物質、有機系活物質、これらの複合体が例示できるが、無機系活物質あるいは無機系活物質と有機系活物質の複合体が、特にエネルギー密度が大きくなる点から好ましい。

【0031】無機系活物質としては、 MnO_2 、 Mn_2O_3 、 CoO_2 、 NiO_2 、 TiO_2 、 V_2O_5 、 V_3O_8 、 Cr

2O_3 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ 等の金属酸化物、 TiS_2 、 MoS_2 、 FeS 等の金属硫化物、これらの化合物とリチウムの複合酸化物が挙げられる。有機系活物質としてはポリアセチレン、ポリアニリン、ポリピロール、ポリチオフェン、ポリアルキルチオフェン、ポリカルバゾール、ポリアズレン、ポリジフェニルベンジン等の導電性高分子、炭素体から選ばれる1種又はそれ以上の複合体等が挙げられる。

【0032】本発明の二次電池の負極活物質としては、リチウム、ナトリウム等のアルカリ金属、アルミニウム、鉛、シリコン、マグネシウム等の金属とリチウムとの合金、ポリピリジン、ポリアセチレン、ポリチオフェンあるいはこれらの誘導体のカチオンドープ可能な導電性高分子、リチウムを吸蔵可能な炭素体、 SnO_2 、 TiO_2 等の金属酸化物が挙げられ、中でも炭素体がサイクル寿命、エネルギー密度の点で最も好ましい。炭素体としては、天然黒鉛、石炭コークス、石油コークスの他、有機化合物を原料とした熱分解炭素、天然高分子、合成性高分子を焼成することにより得られる炭素体が挙げられる。本発明の二次電池の形態は、特に限定するものではないが、コイン、シート、円筒、ガム等、種々の形態の電池に実装することができる。

【0033】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中「%」、「部」とあるのは、断りのない限り重量基準を意味する。

【0034】ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1-1）の製造

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に乾燥空気ガスを導入させた後、イソホロンジイソシアネート（ダイセル・ヒュルス社製、「VESTANAT IPDI」）160部、エチレンオキシド／プロピレンオキシドブロックポリエーテルポリオール（旭電化工業社製、「CM-211」）、重量平均分子量約2100）755部を仕込み、70℃に昇温後、2-ヒドロキシエチルアクリレート85部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.4部、及びジブチルチンジラウレート（東京ファインケミカル社製、「LIOI」）0.1部の混合液体を3時間かけて均一滴下し、反応を行った。滴下完了後、約5時間反応を続けた後、IR測定の結果によりイソシアネートの消失を確認し反応を終了し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1-1）を得た（固形分：99.8%、数平均分子量：3000）。

【0035】ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1-2）の製造

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に乾燥空気ガスを導入させた後、イソホロンジイソシアネート（ダイセル・ヒュルス社製、「VEST

ANAT IPDI」）115部、エチレンオキシド／プロピレンオキシドブロックポリエーテルポリオール（旭電化工業社製、「AM-505」）、重量平均分子量約4800）825部を仕込み、70℃に昇温後、2-ヒドロキシエチルアクリレート60部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.4部、及びジブチルチンジラウレート（東京ファインケミカル社製、「LIOI」）0.1部の混合液体を3時間かけて均一滴下し、反応を行った。滴下完了後、約5時間反応を続けた後、IR測定の結果によりイソシアネートの消失を確認し反応を終了し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1-2）を得た（固形分：99.7%、数平均分子量：5800）。

【0036】ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1-3）の製造

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に乾燥空気ガスを導入させた後、イソホロンジイソシアネート（ダイセル・ヒュルス社製、「VESTANAT IPDI」）101部、エチレンオキシド／プロピレンオキシドランダムポリエーテルポリオール（旭電化工業社製、「PR-3007」）、重量平均分子量約3000）681部を仕込み、70℃に昇温後、ペンタエリスリトールトリアクリレート（大阪有機化学工業社製、「ビスコート#300」）218部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.4部、及びジブチルチンジラウレート（東京ファインケミカル社製、「LIOI」）0.1部の混合液体を3時間かけて均一滴下し、反応を行った。滴下完了後、約5時間反応を続けた後、IR測定の結果によりイソシアネートの消失を確認し反応を終了し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1-3）を得た（固形分：98.0%、数平均分子量：4400）。

【0037】ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1-4）の製造

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に乾燥空気ガスを導入させた後、イソホロンジイソシアネート（ダイセル・ヒュルス社製、「VESTANAT IPDI」）61部、エチレンオキシド／プロピレンオキシドブロックポリエーテルポリオール（旭電化工業社製、「PR-5007」）、重量平均分子量約4700）857部を仕込み、70℃に昇温後、ペンタエリスリトールトリアクリレート（大阪有機化学工業社製、「ビスコート#300」）82部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.4部、及びジブチルチンジラウレート（東京ファインケミカル社製、「LIOI」）0.1部の混合液体を3時間かけて均一滴下し、反応を行った。滴下完了後、約5時間反応を続けた後、IR測定の結果によりイソシアネートの消失を確認し反応を終了し、ウレタン（メタ）アクリレート系化合物（A1-4）を得た（固形分：98.0%、数平均分子

量：11000)。

【0038】ウレタン(メタ)アクリレート系化合物
(A1-5)の製造

攪拌機、温度計、冷却管及び空気ガス導入管を装備した反応容器に乾燥空気ガスを導入させた後、イソホロンジイソシアネート(ダイセル・ヒュルス社製、「VESTANAT IPDI」)137部、エチレングリコール/1,4-ブタンジオール/アジピン酸からなるポリエステルポリオール(旭電化工業社製、「V14-90」、重量平均分子量約1800)815部を仕込み、70℃に昇温後、2-ヒドロキシエチルアクリレート48部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.4部、及びジブチルチンジラウレート(東京ファインケミカル社製、「LIOI」)0.1部の混合液体を3時間かけて均一滴下し、反応を行った。滴下完了後、約5時間反応を続けた後、IR測定の結果によりイソシアネートの消失を確認し反応を終了し、ウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1-5)を得た(固形分：97.0%、数平均分子量：4500)。

【0039】実施例1

プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(体積比=2/5/3)からなる非水系溶媒に溶解した1.8モル/lのLiN(CF₃SO₂)₂溶液と、0.2モル/lのLiBF₄溶液の当量混合物(I)70部に、単官能モノマーとしてエトキシジエチレングリコールアクリレート9部、ウレタン(メタ)アクリレート(A1-1)2.5部、光重合開始剤(C)としてベンゾインイソプロピルエーテル0.2部を添加混合し溶解して、光重合性溶液(イー1)を調製した。

【0040】そして、光重合性溶液(イー1)をイオン伝導度測定用セルに入れ、コールドミラー集光装置付高圧水銀灯にて照射し、電解液を固体化した。得られた高分子固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、 $3.1 \times 10^{-3} \text{ s/cm}$ であり、又、複素ずり弾性率を測定したところ、530Paであり十分な固体強度が得られた。

【0041】実施例2

実施例1において、ウレタン(メタ)アクリレート(A1-1)をウレタン(メタ)アクリレート(A1-2)に変更した以外は同様にを行い、光重合性溶液(イー2)を調製し、実施例1と同様に固体化し、高分子固体電解質を得た。得られた高分子固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、 $1.9 \times 10^{-3} \text{ s/cm}$ であり、又、複素ずり弾性率を測定したところ、950Paであり十分な固体強度が得られた。

【0042】実施例3

実施例1において、ウレタン(メタ)アクリレート(A1-1)をウレタン(メタ)アクリレート(A1-3)に変更した以外は同様にを行い、光重合性溶液(イー3)

を調製し、実施例1と同様に固体化し、高分子固体電解質を得た。得られた高分子固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、 $4.2 \times 10^{-3} \text{ s/cm}$ であり、又、複素ずり弾性率を測定したところ、420Paであり十分な固体強度が得られた。

【0043】実施例4

プロピレンカーボネート/エチレンカーボネート/ジメチルカーボネート(体積比=2/5/3)からなる非水系溶媒に溶解した2モル/lのLiN(CF₃SO₂)₂溶液70部に、単官能モノマーとしてエトキシジエチレングリコールアクリレート12部、ウレタン(メタ)アクリレート(A1-4)3部、光重合開始剤(C)としてベンゾインイソプロピルエーテル0.2部を添加混合し溶解して、光重合性溶液(イー4)を調製した後、実施例1と同様に固体化し、高分子固体電解質を得た。

【0044】得られた高分子固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、 $3.7 \times 10^{-3} \text{ s/cm}$ であり、又、複素ずり弾性率を測定したところ、450Paであり十分な固体強度が得られた。

20 【0045】実施例5

実施例1において、ウレタンアクリレート(A1-1)をウレタンアクリレート(A1-5)に変更し、光重合開始剤(C)をベンゾインエチルエーテルに変更した以外は同様にを行い、光重合性溶液(イー5)を調製し、実施例1と同様に固体化し、高分子固体電解質を得た。得られた高分子固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、 $1.1 \times 10^{-3} \text{ s/cm}$ であり、又、複素ずり弾性率を測定したところ、1200Paであり十分な固体強度が得られた。

30 【0046】比較例1

実施例1において、ウレタン(メタ)アクリレート(A1-1)をトリメチロールプロパントリアクリレートに変更した以外は同様にを行い、光重合性溶液(イー6)を調製し、実施例1と同様に固体化し、高分子固体電解質を得た。得られた高分子固体電解質のイオン伝導度を測定したところ、 $6.8 \times 10^{-4} \text{ s/cm}$ であり、又、複素ずり弾性率を測定したところ、3500Paであった。これは固体強度については十分なものであったが、イオン伝導度についてはかなり劣るものであった。

40 【0047】尚、イオン伝導度の測定は、測定温度25℃で、対極として、底面を除いた内周面を絶縁テープで被覆したSUS製円筒状容器(内径20mm)を用い、この容器内に固体電解質を充填し、その固体電解質表面に、作用極として、直径18mmのSUS製円柱体を圧着させることによって行った(イオン伝導度測定用セル)。複素ずり弾性率は、貯蔵弾性率(G_1)と損失弾性率(G_2)から次式で求められる。(TA Instruments社製のAR-1000を用い、測定温度30℃、測定周波数 $10^{-2} \sim 1$ (Hz)にて測定した。)

$$\text{複素ずり弾性率} = \sqrt{G_1^2 + G_2^2}$$

【0048】実施例6

電気化学素子の作製

・正極の作製

硫酸及び酸化剤として過硫酸アンモニウムを用いて化学重合で合成したポリアニリン12部をN-メチルピロリドン60部に溶解し、該溶液に結晶性五酸化バナジウム(平均粒径2.5 μ m)を加えて、不活性雰囲気下でロールミ法を用いて混合分散して正極用塗料を調製した。これを大気中にワイヤーバーを用いて20 μ mアルミニウム電解箔上に塗布し、100℃15分間乾燥させ、膜厚30 μ mの正極を作製した。

【0049】・負極の作製

ポリフッ化ビニリデン(真羽化学KF-1000)15部をN-メチルピロリドン35部に溶解し、更に溶液に天然黒鉛を50部加えた組成物をロールミ法にて不活性雰囲気下で混合分散して、負極用塗料を調製した。これを大気中にてワイヤーバーにて20 μ m銅箔上に塗布し、80℃20分間乾燥させ、膜厚60 μ mの電極を作製した。

【0050】上記正極及び負極に光重合性溶液(イー1)を浸透させ、高圧水銀灯を照射して、電解液を固体*

*化した。これを、発電素子部に均一に圧力をかけつつ三辺を封止し、残りの一边を減圧下、封止して電池を作製した。充放電試験は北斗電工社製HJ-201B充放電測定装置を用いて、0.7mAの電流で、電池電圧が0Vになるまで充電し、1時間の休止後、0.7mAの電流で電池電圧が0.8Vまで放電し、この充放電を繰り返した。この時の初期と100サイクル目の放電容量は、初期が12.6mAhで、100サイクル後が12.4mAhであった。又、短絡しない充分な固体強度をもった電気化学素子が作製できた。

【0051】

【発明の効果】本発明は、架橋型高分子のマトリクス成分(A)及び電解質塩(B)からなり、該マトリクス成分(A)の重合反応により架橋し作製された高分子固体電解質において、該マトリクス成分(A)として少なくともウレタン(メタ)アクリレート系化合物(A1)を含有させてなるため、液漏れ等を起こすことなく、イオン伝導度が高く、均一性に優れ、電気化学素子用固体電解質としての使用に充分な固体強度を有する高分子固体電解質が得られるものであり、該高分子固体電解質を用いた電気化学素子、特に、二次電池は非常に有用である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4J027 AC03 AC04 AC06 AE04 AG03
AG04 AG05 AG09 AG12 AG13
AG14 AG15 AG23 AG24 AG27
AJ01 AJ08 BA07 BA08 BA19
BA20 BA21 BA23 BA24 BA26
CA13 CA14 CA15 CA16 CB03
CB09 CB10 CC02 CC05 CC06
CC08 CD00
5G301 CA16 CA30 CD01
5H024 FF21 FF31
5H029 AJ02 AM02 AM07 AM16 EJ14